

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of
the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- BLURRY OR ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLATED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY DARK BLACK AND WHITE PHOTOS
- UNDECIPHERABLE GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

PATENT



In re application of: **Reizo MAEDA et al.**

Serial No.: **Not Yet Assigned**

Filed: **June 29, 2001**

For: **HYDROGEN ABSORBING ALLOY ELECTRODE, METHOD OF
FABRICATING THE SAME AND ALKALINE STORAGE BATTERY**

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

June 29, 2001

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

Japanese Appln. No. 2000-198201, filed on June 30, 2000

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copy.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,
ARMSTRONG, WESTERMAN, HATTORI
McLELAND & NAUGHTON, LLP

Stephen G. Adrian
Reg. No. 32,878

Atty. Docket No.: 010829
Suite 1000, 1725 K Street, N.W.
Washington, D.C. 20006
Tel: (202) 659-2930
Fax: (202) 887-0357
SGA/yap

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

JC903 U.S. PTO
09/893703
06/29/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 6月30日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-198201

出 願 人

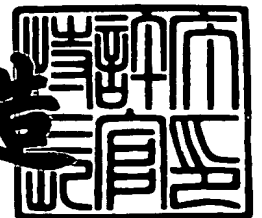
Applicant(s):

三洋電機株式会社

2001年 5月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3043346

| | |
|----------|---------------------------------------|
| 【書類名】 | 特許願 |
| 【整理番号】 | NAB1003031 |
| 【提出日】 | 平成12年 6月30日 |
| 【あて先】 | 特許庁長官殿 |
| 【国際特許分類】 | H01M 10/00 H01M 4/00 |
| 【発明者】 | |
| 【住所又は居所】 | 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会 社内 |
| 【氏名】 | 前田 礼造 |
| 【発明者】 | |
| 【住所又は居所】 | 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会 社内 |
| 【氏名】 | 原田 育幸 |
| 【発明者】 | |
| 【住所又は居所】 | 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会 社内 |
| 【氏名】 | 田中 忠佳 |
| 【発明者】 | |
| 【住所又は居所】 | 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会 社内 |
| 【氏名】 | 新山 克彦 |
| 【発明者】 | |
| 【住所又は居所】 | 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会 社内 |
| 【氏名】 | 松浦 義典 |
| 【発明者】 | |
| 【住所又は居所】 | 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会 社内 |

【氏名】 能間 俊之

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 米津 育郎

【特許出願人】

【識別番号】 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代表者】 近藤 定男

【代理人】

【識別番号】 100087572

【弁理士】

【氏名又は名称】 松川 克明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009656

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9401514

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水素吸蔵合金電極及びその製造方法並びにアルカリ蓄電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水素吸蔵合金粉末と、高分子材料を用いた結着剤とを含む電極材料が集電体に付着されてなる水素吸蔵合金電極において、この水素吸蔵合金電極の表面にフッ素樹脂以外の水溶性の高分子材料が塗布されてコート層が形成され、このコート層における高分子材料が上記の結着剤における高分子材料と異なっていることを特徴とする水素吸蔵合金電極。

【請求項 2】 請求項 1 に記載した水素吸蔵合金電極において、上記のコート層における高分子材料が、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、芳香族オレフィン、共役ジエン、オレフィンから選択される 2 種以上を含む共重合体であることを特徴とする水素吸蔵合金電極。

【請求項 3】 請求項 1 に記載した水素吸蔵合金電極において、上記のコート層における高分子材料が、スチレンーメタクリル酸エステルーアクリル酸エステル共重合体、エチレンーアクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸メチルーブタジエン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、ブタジエン重合体から選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする水素吸蔵合金電極。

【請求項 4】 請求項 1 ～ 3 の何れか 1 項に記載した水素吸蔵合金電極において、上記のコート層の重量が、コート層と水素吸蔵合金粉末と結着剤とを合わせた重量の 0.2 ～ 2 重量%の範囲であることを特徴とする水素吸蔵合金電極。

【請求項 5】 水素吸蔵合金粉末と、高分子材料を用いた結着剤とを含む電極材料を集電体に付着させた水素吸蔵合金電極の表面に、フッ素樹脂以外で上記の結着剤の高分子材料とは異なる水溶性の高分子材料のエマルジョン又はラテックスを塗布し、これを乾燥させてコート層を形成したことを特徴とする水素吸蔵合金電極の製造方法。

【請求項 6】 請求項 5 に記載した水素吸蔵合金電極の製造方法において、乾燥させてコート層を形成する際の乾燥温度を 60℃～90℃の範囲にしたことを特徴とする水素吸蔵合金電極の製造方法。

【請求項 7】 請求項 1 ～ 3 の何れか 1 項に記載した水素吸蔵合金電極を負

極に用いたことを特徴とするアルカリ蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

この発明は、水素吸蔵合金粉末と、高分子材料を用いた結着剤とを含む電極材料が集電体に付着された水素吸蔵合金電極及びその製造方法、またこのような水素吸蔵合金電極を負極に使用したニッケル-水素蓄電池等のアルカリ蓄電池に関するものであり、水素吸蔵合金電極を改善して、水素吸蔵合金電極から水素吸蔵合金粉末が脱落するのを抑制すると共に、アルカリ蓄電池における出力や充放電サイクル特性を向上させ、また過充電時に電池の内圧が上昇するのを抑制するようにした点に特徴を有するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来より、アルカリ蓄電池の一つとして、その負極に水素吸蔵合金電極を使用したニッケル-水素蓄電池が知られている。

【 0 0 0 3 】

そして、このようなアルカリ蓄電池における水素吸蔵合金電極としては、水素吸蔵合金粉末と、高分子材料を用いた結着剤とを含む電極材料を集電体に付着させたものが一般に用いられていた。

【 0 0 0 4 】

しかし、上記のような水素吸蔵合金電極を用いたアルカリ蓄電池においては、水素吸蔵合金粉末が水素吸蔵合金電極から脱落して、アルカリ蓄電池における充放電サイクル特性等が低下したり、また過充電時にガスが発生して電池の内圧が上昇する等の問題があった。

【 0 0 0 5 】

このため、従来においては、特開平 6 - 1 4 0 0 3 3 号公報に示されるように、上記のような水素吸蔵合金電極の表面をポリビニルピロリドン等の酸素透過性の糊剤によって固定化させ、過充電時にガスが発生して電池の内圧が上昇するのを抑制したり、特開平 5 - 1 8 2 6 8 7 号公報に示されるように、上記のような

水素吸蔵合金電極の表面をフッ素系高分子材料でコートして、水素吸蔵合金粉末が水素吸蔵合金電極から脱落するのを防止したり、特開平 9 - 2 2 6 9 1 号公報に示されるように、上記のような水素吸蔵合金電極の表面を撥水性のフッ素系樹脂等でコートして、急速充電時にガスが発生するのを抑制して、電池の内圧が上昇するのを防止することが提案されている。

【 0 0 0 6 】

しかし、これらの公報に示されるものにおいても、依然として、水素吸蔵合金粉末が水素吸蔵合金電極から脱落するのを十分に防止することができず、アルカリ蓄電池における充放電サイクル特性が十分に向上されなかったり、過充電時にガスが発生して電池の内圧が上昇するのを十分に防止することができず、またこれらの公報に示されるものにおいては、水素吸蔵合金電極において十分なイオン伝導性が得られず、高い出力が得られないという問題もあった。

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

この発明は、水素吸蔵合金粉末と、高分子材料を用いた結着剤とを含む電極材料が集電体に付着された水素吸蔵合金電極をアルカリ蓄電池の負極に使用した場合における、上記のような様々な問題を解決することを課題とするものであり、水素吸蔵合金電極から水素吸蔵合金粉末が脱落するのを抑制すると共に、アルカリ蓄電池における出力や充放電サイクル特性を向上させ、また過充電時において電池の内圧が上昇するのを抑制することを課題とするものである。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

この発明における水素吸蔵合金電極においては、上記のような課題を解決するため、水素吸蔵合金粉末と、高分子材料を用いた結着剤とを含む電極材料が集電体に付着されてなる水素吸蔵合金電極において、この水素吸蔵合金電極の表面にフッ素樹脂以外の水溶性の高分子材料が塗布されてコート層を形成し、このコート層における高分子材料を上記の結着剤における高分子材料と異ならせるようにしたのである。

【 0 0 0 9 】

また、上記のような水素吸蔵合金電極を製造するにあたっては、水素吸蔵合金粉末と、高分子材料を用いた結着剤とを含む電極材料を集電体に付着させた水素吸蔵合金電極の表面に、フッ素樹脂以外で上記の結着剤の高分子材料とは異なる水溶性の高分子材料のエマルジョン又はラテックスを塗布し、これを乾燥させてコート層を形成するようにしたのである。

【 0 0 1 0 】

また、この発明におけるアルカリ蓄電池においては、上記のような水素吸蔵合金電極を負極に用いるようにしたのである。

【 0 0 1 1 】

ここで、上記のコート層を構成する高分子材料としては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、芳香族オレフィン、共役ジエン、オレフィンから選択される2種以上を含む共重合体、例えば、スチレンーメタクリル酸エステルーアクリル酸エステル共重合体、エチレンーアクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸メチルーブタジエン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体等を用いることができ、またブタジエン重合体のようなゴム系材料を用いることもできる。

【 0 0 1 2 】

そして、このような高分子材料で構成されたコート層が表面に設けられた水素吸蔵合金電極をアルカリ蓄電池の負極に使用すると、上記のコート層によって水素吸蔵合金電極から水素吸蔵合金粉末が脱落するのが十分に防止されると共に、従来のフッ素系樹脂を用いたコート層に比べて、アルカリ電解液がこのコート層を通して水素吸蔵合金粉末に十分に接触するようになると共に、水素吸蔵合金粉末相互の接触性も長期にわたって安定して維持され、このアルカリ蓄電池における充放電サイクル特性が十分に向上されるようになると共に、水素吸蔵合金電極におけるイオン伝導性も向上して出力が向上し、さらに過充電時にガスが発生して電池の内圧が上昇するのを十分に防止されるようになる。

【 0 0 1 3 】

ここで、水素吸蔵合金電極の表面に上記のようなコート層を形成するにあたって、このコート層の量が少ないと、水素吸蔵合金電極の表面を十分にコートすることができず、水素吸蔵合金電極から水素吸蔵合金粉末が脱落するのを十分に防

止することができなくなる。一方、このコート層の量が多くなり過ぎると、このコート層によって水素吸蔵合金電極における反応が阻害されるようになる。このため、このコート層の重量を、コート層と水素吸蔵合金粉末と結着剤とを合わせた重量の 0.2 ～ 2 重量% の範囲にすることが好ましい。なお、上記のコート層は、水素吸蔵合金粉末と高分子材料を用いた結着剤とを含む電極材料の層と完全に分離されて存在するとは限られず、電極材料の層に一部含まれることがあり、水素吸蔵合金電極の表面から集電体に向けて、徐々に含有量が低下するように分布する場合もあると考えられる。

【 0 0 1 4 】

また、水素吸蔵合金電極の表面に上記のようなコート層を形成するにあたり、上記のように乾燥させてコート層を形成する場合、その乾燥温度を 6 0 ℃ ～ 9 0 ℃ の範囲にすると、水素吸蔵合金電極から水素吸蔵合金粉末が脱落するのがより一層抑制されるようになると共に、アルカリ蓄電池における出力も一層向上する。これは、上記のような温度で乾燥させると、コート層における高分子材料の状態がよくなるためであると考えられる。

【 0 0 1 5 】

【実施例】

以下、この発明に係る水素吸蔵合金電極及びその製造方法並びにアルカリ蓄電池について実施例を挙げて具体的に説明すると共に、この実施例におけるアルカリ蓄電池においては、水素吸蔵合金電極から水素吸蔵合金粉末が脱落するのが抑制されると共に、アルカリ蓄電池における出力や充放電サイクル特性も向上し、さらに過充電時において電池の内圧が上昇するのも抑制されることを、比較例を挙げて明らかにする。なお、この発明における水素吸蔵合金電極及びその製造方法並びにアルカリ蓄電池は、特に、下記の実施例に示したものに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

【 0 0 1 6 】

(実施例 1)

実施例 1 においては、組成式 $MmNi_{3.2}Co_{0.7}Al_{0.3}Mn_{0.6}$ で表され

る平均粒径が $40\mu\text{m}$ になった水素吸蔵合金粉末を用い、この水素吸蔵合金粉末100重量部に対して、結着剤としてポリエチレンオキシドを0.5重量部とポリビニルピロリドンとを0.5重量部の割合で混合し、これに水を加えて適当な粘度になったペーストを調製し、このペースト中にニッケルのパンチングメタルからなる芯体を通して、この芯体にペーストを塗着し、これを 90°C で30分間乾燥させた後、これを圧延して水素吸蔵合金電極を作製した。

【0017】

そして、この水素吸蔵合金電極の表面に、スチレン-メタクリル酸エステル-アクリル酸エステル共重合体を4重量%含むラテックス水溶液を塗布し、これを 90°C で30分間乾燥させた後、これを圧延して、表面にスチレン-メタクリル酸エステル-アクリル酸エステル共重合体からなるコート層が形成された水素吸蔵合金電極を得た。

【0018】

なお、このコート層と水素吸蔵合金粉末と結着剤とを合わせた重量に対するコート層の重量比率は0.5重量%になっていた。

【0019】

そして、このように表面にコート層が形成された水素吸蔵合金電極を負極に使用して、図1に示すような、円筒型で電池容量が約1Ahになったアルカリ蓄電池を作製した。

【0020】

ここで、正極としては、硝酸コバルトと硝酸亜鉛とを加えた硝酸ニッケル水溶液を、多孔度85%のニッケル焼結基板に化学含浸法により含浸させて作製した焼結式ニッケル極を使用し、またセパレータにはポリオレフィン製の不織布を使用し、またアルカリ電解液には8モル/リットルの水酸化カリウム水溶液を使用した。

【0021】

そして、アルカリ蓄電池を作製するにあたっては、図1に示すように、正極1と負極2との間にセパレータ3を介在させてスパイラル状に巻き取り、これを負極缶4内に收容させた後、負極缶4内に上記のアルカリ電解液を注液して封口し

、正極 1 を正極リード 5 を介して封口蓋 6 に接続させると共に、負極 2 を負極リード 7 を介して負極缶 4 に接続させ、負極缶 4 と封口蓋 6 とを絶縁パッキン 8 により電氣的に絶縁させると共に、封口蓋 6 と正極外部端子 9 との間にコイルスプリング 1 0 を設け、電池の内圧が異常に上昇した場合は、このコイルスプリング 1 0 が圧縮されて電池内部のガスが大気に放出されるようにした。

【 0 0 2 2 】

(実施例 2 ～ 5)

この実施例 2 ～ 5 においては、上記の実施例 1 において、水素吸蔵合金電極の表面にコート層を形成するにあたり、コート層に用いる高分子材料の種類だけを変更し、下記の表 1 に示すように、実施例 2 ではエチレン-アクリル酸エステル共重合体を、実施例 3 ではメタクリル酸メチル-ブタジエン共重合体を、実施例 4 ではスチレン-ブタジエン共重合体を、実施例 5 ではブタジエン重合体を用い、それ以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、水素吸蔵合金電極の表面に各コート層を形成した。

【 0 0 2 3 】

そして、このようなコート層が形成された各水素吸蔵合金電極を用いる以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、実施例 2 ～ 5 の各アルカリ蓄電池を作製した。

【 0 0 2 4 】

(比較例 1)

この比較例 1 においては、上記の実施例 1 において、水素吸蔵合金電極の表面にコート層を形成するにあたり、ポリエチレンオキシドとポリビニルピロリドンとを 1 : 1 の割合で混合させた水溶液を用い、それ以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、水素吸蔵合金電極の表面にポリエチレンオキシドとポリビニルピロリドンとからなるコート層を形成した。

【 0 0 2 5 】

そして、このようにポリエチレンオキシドとポリビニルピロリドンとからなるコート層が形成された水素吸蔵合金電極を用いる以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、比較例 1 のアルカリ蓄電池を作製した。

【 0 0 2 6 】

(比較例 2)

この比較例 2 においては、上記の実施例 1 において、水素吸蔵合金電極の表面にコート層を形成するにあたり、固形分を 3 3 重量%含有するポリテトラフルオロエチレンのディスパージョンを用い、それ以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、水素吸蔵合金電極の表面にポリテトラフルオロエチレンのコート層を形成した。

【 0 0 2 7 】

そして、このようにポリテトラフルオロエチレンのコート層が形成された水素吸蔵合金電極を用いる以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、比較例 2 のアルカリ蓄電池を作製した。

【 0 0 2 8 】

(比較例 3)

この比較例 3 においては、上記の実施例 1 において、水素吸蔵合金電極の表面にコート層を形成するにあたって、ポリテトラフルオロエチレンを 3 3 重量%含有するディスパージョンとアセチレンブラックとポリビニルピロリドンと水とを 1 : 3 : 3 : 3 0 の重量比で混合したものを、それ以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、水素吸蔵合金電極の表面にポリテトラフルオロエチレンとアセチレンブラックとポリビニルピロリドンとからなるコート層を形成した。

【 0 0 2 9 】

そして、このようにポリテトラフルオロエチレンとアセチレンブラックとポリビニルピロリドンとからなるコート層が形成された水素吸蔵合金電極を用いる以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、比較例 3 のアルカリ蓄電池を作製した。

【 0 0 3 0 】

(比較例 4)

この比較例 4 においては、上記の実施例 1 において、水素吸蔵合金電極の表面にコート層を設けないようにし、このようにコート層が設けられていない水素吸蔵合金電極を用いる以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、比較例 4 のア

ルカリ蓄電池を作製した。

【 0 0 3 1 】

(比較例 5)

この比較例 5 においては、上記の実施例 1 において水素吸蔵合金電極を作製するにあたり、上記の水素吸蔵合金粉末 1 0 0 重量部に対して、結着剤としてスチレン-メタクリル酸エステル-アクリル酸エステル共重合体を 1 重量部加えて水素吸蔵合金電極を作製した。

【 0 0 3 2 】

そして、この水素吸蔵合金電極の表面に、上記の実施例 1 の場合と同様にして、スチレン-メタクリル酸エステル-アクリル酸エステル共重合体からなるコート層を形成し、このように結着剤及びコート層にスチレン-メタクリル酸エステル-アクリル酸エステル共重合体を用いた水素吸蔵合金電極を用いる以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、比較例 5 のアルカリ蓄電池を作製した。

【 0 0 3 3 】

次に、上記のようにして作製した実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 ~ 5 の各アルカリ蓄電池について、出力特性、サイクル特性、内圧特性、付着強度の試験を行い、その結果を下記の表 1 に示した。

【 0 0 3 4 】

ここで、出力特性については、上記の各アルカリ蓄電池を 0 . 5 A の定電流で 1 時間充電させた後、1 時間放置し、その後、5 A の定電流で放電して 1 5 秒後における電圧 (V) を測定した。

【 0 0 3 5 】

また、サイクル特性については、上記の各アルカリ蓄電池を 1 A の定電流で 1 時間充電させた後、1 A の定電流で 1 . 0 V まで放電させ、これを 1 サイクルとして充放電を繰り返して行い、放電容量が初期容量の 7 0 % に到達するまでのサイクル数 (回) を求めた。

【 0 0 3 6 】

また、内圧特性については、上記の各アルカリ蓄電池を 1 A の定電流で 1 . 5 時間充電させた時点における電池の内圧 (M P a) を測定した。

【 0 0 3 7 】

また、付着強度については、各アルカリ蓄電池における水素吸蔵合金電極において、各水素吸蔵合金電極の片面における電極材料を除去した後、他方の面をカッターで碁盤目状に傷をつけて、100個の1mm角になった部分を形成し、これにテープを貼り付けた後、このテープを剥がし、100個の1mm角になった部分において、電極材料が剥がれた部分の個数を調べた。

【 0 0 3 8 】

【表 1】

| | コート層の高分子材料 | 結着剤の高分子材料 | 出力特性 (V) | サイクル特性 (回) | 内圧特性 (MPa) | 付着強度 (個) |
|-------|--|------------------------------------|-------------|---------------|---------------|-------------|
| 実施例 1 | スチレン-メタクリル酸エステル - アクリル酸エステル共重合体 | ポリエチレンオキシド + ポリビニルピロリドン | 1.165 | 551 | 0.7 | 20 |
| 実施例 2 | エチレン-アクリル酸エステル 共重合体 | ポリエチレンオキシド + ポリビニルピロリドン | 1.164 | 550 | 0.7 | 20 |
| 実施例 3 | メタクリル酸メチル-ブタジエン 共重合体 | ポリエチレンオキシド + ポリビニルピロリドン | 1.164 | 549 | 0.75 | 20 |
| 実施例 4 | スチレン-ブタジエン共重合体 | ポリエチレンオキシド + ポリビニルピロリドン | 1.163 | 544 | 0.75 | 21 |
| 実施例 5 | ブタジエン重合体 | ポリエチレンオキシド + ポリビニルピロリドン | 1.159 | 540 | 0.75 | 23 |
| 比較例 1 | ポリエチレンオキシド + ポリビニルピロリドン | ポリエチレンオキシド + ポリビニルピロリドン | 1.155 | 518 | 1.3 | 33 |
| 比較例 2 | ポリテトラフルオロエチレン | ポリエチレンオキシド + ポリビニルピロリドン | 1.150 | 527 | 0.9 | 31 |
| 比較例 3 | ポリテトラフルオロエチレン + アセチレンブラック + ポリビニルピロリドン | ポリエチレンオキシド + ポリビニルピロリドン | 1.154 | 534 | 0.8 | 29 |
| 比較例 4 | なし | ポリエチレンオキシド + ポリビニルピロリドン | 1.158 | 510 | 1.2 | 55 |
| 比較例 5 | スチレン-メタクリル酸エステル - アクリル酸エステル共重合体 | スチレン-メタクリル酸エステル - アクリル酸エステル共重合体 | 1.149 | 532 | 1.2 | 27 |

【 0 0 3 9 】

この結果から明らかなように、水素吸蔵合金電極の表面に設けるコート層の高分子材料に、スチレンーメタクリル酸エステルーアクリル酸エステル共重合体、エチレンーアクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸メチルーブタジエン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、ブタジエン重合体を用いると共に、水素吸蔵合金電極における結着剤に、コート層の高分子材料とは異なるポリエチレンオキシドとポリビニルピロリドンとを用いた実施例 1 ～ 5 の各アルカリ蓄電池においては、水素吸蔵合金電極における結着剤とコート層とに同じ高分子材料を用いた比較例 1, 5 のアルカリ蓄電池や、水素吸蔵合金電極の表面に設けるコート層にフッ素樹脂を用いた比較例 2, 3 のアルカリ蓄電池や、水素吸蔵合金電極の表面にコート層を設けていない比較例 4 のアルカリ蓄電池に比べて、出力特性、サイクル特性、内圧特性及び付着強度の何れの特性も向上していた。

【 0 0 4 0 】

(実施例 1. 1 ～ 1. 6)

これらの実施例 1. 1 ～ 1. 6 においては、上記の実施例 1 において、水素吸蔵合金電極の表面にスチレンーメタクリル酸エステルーアクリル酸エステル共重合体を含むラテックス水溶液を塗布して、表面にスチレンーメタクリル酸エステルーアクリル酸エステル共重合体からなるコート層を形成するにあたり、上記のラテックス水溶液におけるスチレンーメタクリル酸エステルーアクリル酸エステル共重合体の濃度を変更し、スチレンーメタクリル酸エステルーアクリル酸エステル共重合体の濃度を、実施例 1. 1 では 0. 8 重量%、実施例 1. 2 では 1. 7 重量%、実施例 1. 3 では 8 重量%、実施例 1. 4 では 1 7 重量%、実施例 1. 5 では 3 3 重量%、実施例 1. 6 では 4 2 重量%にした。

【 0 0 4 1 】

ここで、上記のようにして水素吸蔵合金電極の表面にスチレンーメタクリル酸エステルーアクリル酸エステル共重合体からなるコート層を設けた場合、このコート層と水素吸蔵合金粉末と結着剤とを合わせた重量に対するコート層の重量比率は、下記の表 2 に示すように、実施例 1. 1 では 0. 1 重量%、実施例 1. 2 では 0. 2 重量%、実施例 1. 3 では 1 重量%、実施例 1. 4 では 2 重量%、実施

例 1. 5 では 4 重量%、実施例 1. 6 では 5 重量%になっていた。

【 0 0 4 2 】

そして、上記のようなコート層が設けられた各水素吸蔵合金電極を用いる以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、実施例 1. 1 ～ 1. 6 の各アルカリ蓄電池を作製した。

【 0 0 4 3 】

また、このようにして作製した実施例 1. 1 ～ 1. 6 の各アルカリ蓄電池についても、上記の場合と同様にして、出力特性及び付着強度の試験を行い、上記の実施例 1 のアルカリ蓄電池と合わせて、その結果を下記の表 2 に示した。

【 0 0 4 4 】

【表 2】

| コート層：スチレンーメタクリル酸エステル ーアクリル酸エステル共重合体 結着剤：ポリエチレンオキシド+ポリビニルピロリドン | | | |
|---|--------------------|-------------|-------------|
| | コート層の重量比率 (重量%) | 出力特性 (V) | 付着強度 (個) |
| 実施例 1. 1 | 0. 1 | 1. 1 6 0 | 2 2 |
| 実施例 1. 2 | 0. 2 | 1. 1 6 3 | 2 0 |
| 実施例 1 | 0. 5 | 1. 1 6 5 | 2 0 |
| 実施例 1. 3 | 1 | 1. 1 6 4 | 2 0 |
| 実施例 1. 4 | 2 | 1. 1 6 3 | 2 0 |
| 実施例 1. 5 | 4 | 1. 1 6 1 | 2 0 |
| 実施例 1. 6 | 5 | 1. 1 6 0 | 2 0 |

【 0 0 4 5 】

この結果から明らかなように、コート層と水素吸蔵合粉末と結着剤とを合わせた重量に対するコート層の重量比率が 0. 2 ～ 2 重量%の範囲になった実施例 1

、 1. 2 ～ 1. 4 の各アルカリ蓄電池は、上記のコート層の重量比率がこの範囲外になった実施例 1. 1、1. 5、1. 6 のアルカリ蓄電池に比べて、出力特性や付着強度が向上していた。

【 0 0 4 6 】

なお、この実施例 1. 1 ～ 1. 6 においては、コート層にスチレンーメタクリル酸エステルーアクリル酸エステル共重合体を用いた場合の例を示したが、コート層にエチレンーアクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸メチルーブタジエン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、ブタジエン重合体を用いる場合においても同様の結果が得られる。

【 0 0 4 7 】

(実施例 1. 7 ～ 1. 1 1)

これらの実施例 1. 7 ～ 1. 1 1 においては、上記の実施例 1 の場合と同様にして、水素吸蔵合金電極の表面にスチレンーメタクリル酸エステルーアクリル酸エステル共重合体を 4 重量% 含むラテックス水溶液を塗布した後、これを乾燥させて、表面にスチレンーメタクリル酸エステルーアクリル酸エステル共重合体からなるコート層が形成するにあたり、その乾燥温度を下記の表 3 に示すように、実施例 1. 7 では 3 0 ℃、実施例 1. 8 では 5 0 ℃、実施例 1. 9 では 6 0 ℃、実施例 1. 1 0 では 8 0 ℃、実施例 1. 1 1 では 1 0 0 ℃にして、それぞれ 3 0 分間乾燥させた。

【 0 0 4 8 】

そして、上記のようしてコート層を形成した各水素吸蔵合金電極を用いる以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、実施例 1. 7 ～ 1. 1 1 の各アルカリ蓄電池を作製した。

【 0 0 4 9 】

また、このようにして作製した実施例 1. 7 ～ 1. 1 1 の各アルカリ蓄電池についても、上記の場合と同様にして、出力特性及び付着強度の試験を行い、上記の実施例 1 のアルカリ蓄電池と合わせて、その結果を下記の表 3 に示した。

【 0 0 5 0 】

【表 3】

| コート層：スチレンーメタクリル酸エステル ーアクリル酸エステル共重合体 結着剤 ：ポリエチレンオキシド+ポリビニルピロリドン | | | |
|---|-------------|-------------|-------------|
| | 乾燥温度 (℃) | 出力特性 (V) | 付着強度 (個) |
| 実施例 1. 7 | 3 0 | 1. 1 6 0 | 2 3 |
| 実施例 1. 8 | 5 0 | 1. 1 6 2 | 2 0 |
| 実施例 1. 9 | 6 0 | 1. 1 6 4 | 2 0 |
| 実施例 1. 1 0 | 8 0 | 1. 1 6 5 | 2 0 |
| 実施例 1 | 9 0 | 1. 1 6 5 | 2 0 |
| 実施例 1. 1 1 | 1 0 0 | 1. 1 6 3 | 2 2 |

【0 0 5 1】

この結果から明らかなように、水素吸蔵合金電極の表面にスチレンーメタクリル酸エステルーアクリル酸エステル共重合体を含むラテックス水溶液を塗布し、これを乾燥させてコート層を形成するにあたり、乾燥温度を 6 0℃～9 0℃の範囲にした実施例 1、1. 8～1. 1 0 の各アルカリ蓄電池は、乾燥温度がこの範囲外になった実施例 1. 7、1. 1 1 のアルカリ蓄電池に比べて、出力特性及び付着強度が向上していた。

【0 0 5 2】

なお、この実施例 1. 7～1. 1 1 においては、スチレンーメタクリル酸エステルーアクリル酸エステル共重合体を用いたコート層を形成する場合の例を示したが、エチレンーアクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸メチルーブタジエン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、ブタジエン重合体を用いたコート層を形成する場合においても同様の結果が得られる。

【0 0 5 3】

【発明の効果】

以上詳述したように、この発明においては、水素吸蔵合金粉末と、高分子材料を用いた結着剤とを含む電極材料が集電体に付着されてなる水素吸蔵合金電極の表面に、フッ素樹脂以外の水溶性の高分子材料が塗布されてコート層を形成し、このコート層における高分子材料を上記の結着剤における高分子材料と異ならせるようにしたため、この水素吸蔵合金電極をアルカリ蓄電池の負極に使用すると、上記のコート層によって水素吸蔵合金電極から水素吸蔵合金粉末が脱落するのが十分に防止されると共に、従来のフッ素系樹脂を用いたコート層を使用した場合に比べて、アルカリ電解液がこのコート層を通して水素吸蔵合金粉末に十分に接触するようになり、また水素吸蔵合金粉末相互の接触性が向上して、水素吸蔵合金電極におけるイオン伝導性も向上すると共に、水素吸蔵合金粉末相互の接触性が長期にわたって安定して維持されるようになった。

【0054】

この結果、この発明におけるアルカリ蓄電池において、充放電サイクル特性や出力特性が十分に向上されると共に、過充電時等にガスが発生して電池の内圧が上昇するのも十分に防止されるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】

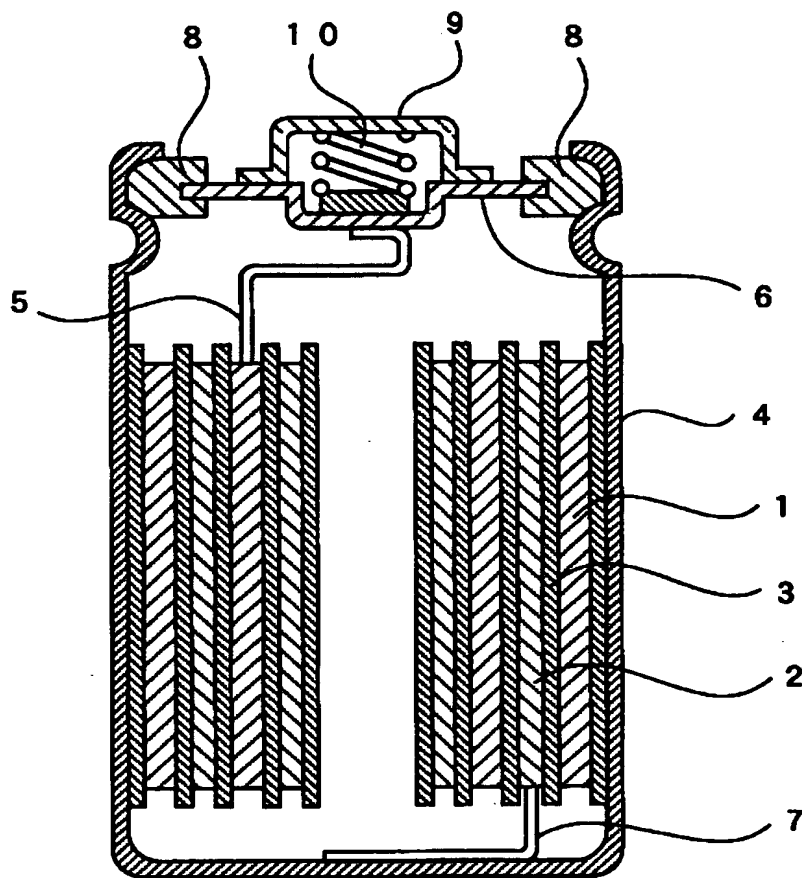
この発明の実施例及び比較例において作製したアルカリ蓄電池の概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極（水素吸蔵合金電極）

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 水素吸蔵合金粉末と、高分子材料を用いた結着剤とを含む電極材料が集電体に付着された水素吸蔵合金電極において、水素吸蔵合金粉末が脱落するのを抑制すると共に、この水素吸蔵合金電極を負極に用いたアルカリ蓄電池の出力や充放電サイクル特性を向上させ、また過充電時において電池の内圧が上昇するのを抑制する。

【解決手段】 水素吸蔵合金粉末と、高分子材料を用いた結着剤とを含む電極材料が集電体に付着されてなる水素吸蔵合金電極 2 において、この水素吸蔵合金電極の表面にフッ素樹脂以外の水溶性の高分子材料を塗布してコート層を形成し、このコート層における高分子材料を結着剤の高分子材料と異ならせた。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001889]

1. 変更年月日 1993年10月20日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
氏 名 三洋電機株式会社